Ueber die Einwirkung

des

Cyankaliums

auf

gebromte Fettsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität

zu

Erlangen

vorgelegt

von

Georg Benz

aus Mezingen.

Tübingen, 1888.

Druck von Heinrich Laupp jr.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0033

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. C. Hell teils im organ. Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu Stuttgart, teils im chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. von Marx und Herrn Prof. Dr. C. Hell in Stuttgart meinen innigsten Dank auszusprechen für das mir während meiner Studienzeit stets zugewendete wohlwollende Interesse.

Herrn Prof. Dr. C. Hell sei insbesondere gedankt für dessen aufopfernde Unterstützung und Förderung meiner Arbeiten.

Einleitung.

Die Säurenitrile, welche durch Abspaltung von Wasser aus den Ammoniumsalzen der Karbonsäuren, sei es durch Wärme allein, sei es unter Anwendung wasserentziehender Substanzen, erhalten werden, lassen sich bekanntlich auch noch dadurch darstellen, dass man die Cyangruppe mit organischen Radikalen verbindet.

Diese Identität der Cyanüre der Alkoholradikale mit den Säurenitrilen ist zuerst durch Kolbe und Frankland[1]), und fast gleichzeitig von Dumas, Malaguti und Leblanc[2]) nachgewiesen worden.

Später hat auch noch A. Gautier[3]) durch sorgfältige Vergleichung der, aus essigsaurem und propionsaurem Ammonium dargestellten, Aceto- und Propionitrile mit den, aus methyl- und äthylätherschwefelsauren Salzen und Cyankalium gewonnenen, Methyl- und Athylcyanüren diese Identität experimentell bestätigt. Ausser dem Auftreten einer kleinen Menge von Isonitrilen, welche bei der Einwirkung des Cyan-

---

1) Ann. Chem. 65. S. 288.

2) Ann. Chem. 64. S. 333.

3) J. B. 1868 S. 630; Bull. soc. chim. [2] IX, 2; Zeitschr. Chem. 1868 S. 412; Chem. Centr. 1868 S. 589; J. pr. Chem. CV, 413.

kaliums auf die ätherschwefelsauren Salze oder Alkylhalogenüre mitentstehen und wodurch die Cyanide ihren unangenehmen Geruch erhalten, ist ein Unterschied nicht zu bemerken.

Diese Identität der Nitrile mit den Cyanüren hat für den Aufbau organischer Verbindungen eine grosse Bedeutung erlangt. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, Kohlenstoffatome in der Form der Cyangruppe anderen Kohlenstoffverbindungen hinzuzufügen und den Gesamtkohlenstoffgehalt zu erhöhen.

Aus den Cyanüren erhält man durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien zunächst organische Karbonsäuren, aus denen weiterhin andere genetisch damit zusammenhängende Verbindungen gewonnen werden können.

Zur Darstellung der Nitrile oder Cyanüre bedient man sich noch vielfach der schon von Pelouze[1]) bei dem ältesten Vertreter derselben, dem Cyanäthyl, angewandte Methode, indem man ein ätherphosphorsaures, oder wie es Pelouze für vorteilhafter fand, ein ätherschwefelsaures Salz mit Cyankalium der trockenen Destillation unterwirft.

Nach dieser Methode stellten auch Frankland und Kolbe[2]) ausser dem Cyanäthyl, die weiteren Glieder dieser Reihe, Cyanmethyl und Cyanamyl her. Letzteres war übrigens schon vorher von Balard[3]) in der gleichen Weise, sowie durch Erhitzen von oxalsaurem Amyläther mit Cyankalium erhalten worden.

1) Ann. Chem. 10. S. 249.
2) Ann. Chem. 65. S. 288.
3) Ann. Chem. 52. S. 313.

Ueber die Ausbeuten, welche bei diesen Versuchen erzielt wurden, finden sich keine genaueren Angaben, es scheinen jedoch dieselben nicht ungünstig gewesen zu sein, da von Kolbe die Bildung des Cyanäthyls als die beste Methode zur Darstellung von Propionsäure empfohlen wurde.

Eine Abänderung dieses Verfahrens wurde 1853 von Williamson[1]) angegeben, nach welchem die Umsetzung glatter und ohne Bildung übelriechender Produkte stattfinden soll. Dieselbe besteht darin, dass man, statt die ätherschwefelsauren Salze mit Cyankalium trocken zu destillieren, das Alkyljodür in dem vierfachen Volum Alkohol löst, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge gepulverten Cyankaliums versetzt und nun einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, bis in dem Destillat kein Jod mehr nachgewiesen werden kann.

Nach dieser Methode wurden später, mit mehr oder weniger Abweichung, z. B. derart, dass man die Jodüre mit Cyankalium und Alkohol, statt am Rückflusskühler, in zugeschmolzenen Gefässen erhitzt etc., gewöhnlich die Nitrile dargestellt.

Auf diese Weise bekam A. Rossi[2]) das Aethyl- und Propylcyanür.

So erhielten Erlenmeyer und Hell[3]) aus Isobutyljodür und Cyankalium das Isobutylcyanür.

Pelouze und Cahours[4]) gewannen derart das Hexylcyanür.

1) J. pr. Chem. [1] 61. S. 60; J. B. 1853 S. 499.
2) Ann. Chem. 159. S. 79.
3) Ann. Chem. 160. S. 266.
4) Ann. Chem. 124. S. 283.

Zinke und Franchimont[1]) sowie Eichler[2]) bekamen nach dieser Methode das Octylcyanür.

Lieben und Rossi[3]) stellten ebenso die Nitrile der normalen Valeriansäure und Kapronsäure dar. Diese letzteren Versuche sind insofern noch besonders bemerkenswert, als dadurch nachgewiesen wurde, dass sich zur Darstellung der Cyanüre, Chlor-, Brom- und Jodalkyle in gleicher Weise eignen. Auch die Grösse des Alkoholradikals, sowie die mehr oder weniger verzweigte Struktur desselben, scheint von keinem wesentlichen Einfluss auf die Bildung des Nitrils zu sein; da bei allen diesen Beispielen primärer Cyanide von Schwierigkeiten der Darstellung nichts bekannt ist.

Etwas anders scheint jedoch die Reaktion bei den sekundären und tertiären Alkylhalogenüren zu verlaufen. Zwar erhielt Erlenmeyer aus dem Isopropyljodür und Cyankalium das Nitril der Isobuttersäure, ohne eine Bemerkung über den weniger guten Verlauf dieser Reaktion zu machen; dagegen wurde von Hecht[4]) bei der Darstellung der Isoheptylsäure aus dem Jodid des Methylbutylkarbinols und Cyankalium nachgewiesen, dass die Ausbeute eine relativ geringe und dass das sekundäre Hexyljodür überhaupt ein wenig reaktionsfähiger Körper sei.

Ebenso fand Saytzew[5]), der die Diäthylessig-

1) Ann. Chem. 164. S. 333.
2) Ber. 12. S. 1888.
3) Ann. Chem. 158. S. 171.
4) Ann. Chem. 209. S. 314.
5) Ann. Chem. 193. S. 349.

säure aus Diäthylkarbinoljodid und die Methylpropylessigsäure aus Methylpropylkarbinoljodid gewann, dass tagweise Einwirkung von Cyankalium auf die Jodüre nötig ist, um die gewünschte Umsetzung zu erzielen.

Bei der Darstellung der Isononylsäure wurde das Nitril der Isopelargonsäure oder Kaprylcyanid von E. Felletár[1]) und später von Kullhem[2]) durch Behandlung des gleichfalls sekundären Oktyljodürs (Methylhexylkarbinoljodürs) mit Cyankalium erhalten. Angaben über die Ausbeute sind aber in diesen Arbeiten nicht verzeichnet.

Es scheint aus diesen Beispielen hervorzugehen, dass der Austausch von Jod und der Cyangruppe bei diesen sekundären Alkylhalogenüren auf eigentümliche Schwierigkeiten stösst. Welcher Art dieselben sind, muss dahingestellt bleiben. Ebenso lässt sich aus den oben angeführten Arbeiten nicht erkennen, ob die Grösse des Alkoholradikals bei der Cyanierung in Betracht kommt.

Von tertiären Alkylcyanüren sind auf die angegebene Weise folgende Verbindungen hergestellt worden:

Von Butlerow[3]) das Nitril der Trimethylessigsäure, dasjenige der Aethyldimethylessigsäure von Wyschnegradsky[4]) und von Schdanow[5]) das Cyanid des Methyldiäthylkarbinols. Die beiden letzte-

1) Z. 1868 S. 665; J.-B. 1868 S. 634; Vierteljschr. pr. Ph. XVIII S. 351; Bull. soc. chim. [2] XII S. 143.
2) Ann. Chem. 173. S. 319.
3) Ann. Chem. 170. S. 154.
4) Ann. Chem. 174. S. 56.
5) Ann. Chem. 185. S. 120.

ren Arbeiten stützen sich auf die Erfahrungen Butlerow's.

Dieser fand, dass das Trimethylkarbinoljodür mit grösster Leichtigkeit, bedeutend leichter als Isobutyljodür auf Cyanmetalle einwirkt; dass jedoch infolge Bildung von Isobutylen etc. die Ausbeute an Nitril eine verhältnismässig geringe ist.

Die Versuche, durch Wechselwirkung zwischen tertiärem Butyljodür (Trimethylkarbinoljodür) $(CH^3)^3$ C.J und Cyanmetallen Butylcyanür zu erhalten, wurden in mannigfachster Weise abgeändert. Butlerow liess die Reaktion unter Petroleum vor sich gehen, wendete trockenes Cyankalium, Cyanzink, Cyansilber u. s. w. nacheinander an und erhielt bei allen diesen Versuchen kein befriedigendes Resultat. Es wurde immer nur wenig oder gar keine Trimethylessigsäure gewonnen. Ebenso ohne Erfolg blieb die Anwendung von Zinkkaliumdoppelcyanür. Am besten gieng die Einwirkung mit dem Doppelsalz von Cyanquecksilber und Cyankalium von statten, und zwar kann die störende Harzbildung durch Zusatz von Talkpulver eingeschränkt werden. 100 gr tertiäres Butyljodür lieferten auf diese Weise ca. 14 gr. reine Säure. Das Defizit kann auf Rechnung der braunen, harzigen Stoffe, der Kohlenwasserstoffe und des Butylamins, welche als Nebenprodukte auftreten, geschrieben werden.

Aehnlich wie die einwertigen Alkoholradikale scheinen sich auch die zwei- und mehrwertigen zu verhalten.

Von diprimären Halogenverbindungen der Olefine sind bis jetzt das Aethylen- und Trimethylenbromid

der Einwirkung des Cyankaliums unterworfen worden, (ersteres von Simpson[1]), letzteres von Markownikoff resp. Frl. Lermontoff[2])) und dabei wurde eine gute Ausbeute an entstandenem Cyanür beobachtet.

Anders verhält sich aber auch hier die Sache, wenn das eine Halogenatom mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist.

Das zuerst von Simpson[3]) aus Propylenbromid dargestellte Brenzweinsäurenitril wurde eingehender von Lebedeff[4]) beschrieben. Hier stellten sich nun bei der Darstellung verschiedene Schwierigkeiten in den Weg, und die Ausbeute war sehr gering. Es wurden z. B. aus 250 gr Propylenbromid nur 20 gr Propylencyanür erhalten.

Ebenso verhält sich das Amylenbromid. Nachdem Bauer und Schuler[5]) durch Einwirkung von Cyankalium auf Amylenbromid und Verseifen des resultierenden Cyanids mit alkoholischem Kalihydrat nur eine geringe Quantität an gewünschter Isopimelinsäure erhalten hatten, hat neuerdings Schad[6]) dieses Thema wieder aufgenommen und gefunden, dass bei der Gewinnung der Isopimelinsäure durch eine möglichst lange Einwirkung von Cyankalium auf Amylenbromid die beste Ausbeute erzielt wird. Doch tritt hier das Missverhältnis zwischen angewandter Substanz und erhal-

1) Ann. Chem. 118. S. 374 und 121. S. 154.

2) Ann. Chem. 182. S. 341.

3) Ann. Chem. 121. S. 160.

4) Ann. Chem. 182. S. 327.

5) J.-B. 1877 S. 722 und 1878 S. 733. — Wiener akad. Ber. 76 S. 18 und 77 S. 289.

6) Bern, Inaug.-Dissert. 1886.

tenem Endprodukt noch deutlicher zu Tage, indem Schad aus c. 4 kgr Amylenbromid nur 5 gr reine Isopimelinsäure bekam. In besonders störender Weise machte sich hier das Auftreten ungewöhnlicher Mengen von Huminsubstanzen fühlbar.

Der Umwandlung der Monokarbonsäuren in die zugehörigen, um einen Kohlenstoff reicheren Dikarbonsäuren hat H. Kolbe[1]) durch seine interessante Arbeit über die Darstellung der Malonsäure Bahn gebrochen. Kolbe erhielt die Malonsäure auf folgende Weise: Monochloressigäther wurde mit Cyankalium gekocht. Dabei bildet sich neben Chlorkalium und Alkohol, monocyanessigsaures Kali. Zersetzt man dieses mit Schwefelsäure, so entsteht Cyanessigsäure. Durch Kochen derselben mit konzentrierter Kalilauge wird unter Freiwerden von Ammoniak das Kaliumsalz der Malonsäure gebildet. Diese Arbeit macht zugleich darauf aufmerksam, dass auf diese Weise zweibasische Säuren aus den einbasischen und die dreibasischen Säuren aus den einfach cyanierten zweibasischen und den zweifach cyanierten einbasischen Säuren erhalten werden können. Neben Kolbe hat auch H. Müller[2]) dasselbe Thema behandelt. Versuche, eine Einwirkung von Cyansilber oder Cyanquecksilber auf Chloressigsäureäther zu erzielen, lieferten kein befriedigendes Resultat. Leichter wirkt Cyansilber auf Jodessigsäureäther ein. Der erhaltene Cyanessigsäureäther wird dann mit Kalilauge verseift.

1) Ann. Chem. 131. S. 348.
2) Ann. Chem. 131. S. 350.

Arbeiten aus späterer Zeit[1]) bringen einige unwesentliche Abänderungen an obiger Methode, teils in bezug auf die Cyanierung, teils auf die Verseifung in Vorschlag; aber bei allen scheint die Umsetzung in das Cyanid ganz leicht vor sich gegangen zu sein.

Wie anders lauten die Berichte über die Darstellung solcher Fettsäurencyanide, resp. deren zugehöriger Dikarbonsäuren, bei welchen sich die Cyangruppe an ein Kohlenstoffatom mit sekundärer oder tertiärer Stellung anzulagern hat.

Bei der Darstellung der Aethylidenbernsteinsäure, welche durch Behandlung von α-Chlorpropionsäureäthylester mit Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Esters mit Kalihydrat erhalten worden war, fand Wichelhaus[2]) die Ausbeute gering.

Dasselbe Resultat scheint sich nach Wislicenius[3]) bei der Herstellung der Brenzweinsäure aus β-Cyanbuttersäure ergeben zu haben. Den Darstellungsprozess bei der Aethylmalonsäure (α-Isobrenzweinsäure) hat Markownikoff[4]) näherer Untersuchung unterzogen. Durch Einwirkung von Cyankaliumquecksilberdoppelsalz auf eine alkoholische Lösung von Brombuttersäureäther und Verseifen des Cyanbuttersäureäthers mit Salzsäure erhielt Verfasser eine geringe Ausbeute an Aethylmalonsäure. Es wurden nun verschiedene Modifikationen dieser Methode

1) Franchimont, Ber. 7. S. 216. Conrad, Ann. Chem. 204. S. 125 etc. etc.

2) Z. Chem. 1867 S. 247.

3) Ann. 165. S. 93.

4) Ann. Chem. 182. S. 329.

erprobt, doch ohne Erfolg. Die Ausbeute betrug nie über 10 % des verbrauchten Brombuttersäureäthers. Ganz gleich verhielt sich auch Cyankalium.

Beim Kochen von α-Bromkapronsäureäthylester mit Cyankalium und wässrigem Alkohol und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kalihydrat erhielten Hell und Lumpp [1]) die Normal-Butyl-Malonsäure. Die Ausbeute war nicht zufriedenstellend. Besonders traten hier wieder die humusartigen Nebenprodukte in störender Weise auf. Noch ungünstiger stellen sich die Resultate bei der Gewinnung der Normalpentylmalonsäure, welche Hell und Schüle [2]) aus α-Bromönanthsäureäthylester und Cyankalium bekamen. Aus 300 gr Oenanthylsäure waren nicht mehr als 25 gr Pentylmalonsäure erhalten worden. Auch hier finden sich wieder diese Humussubstanzen.

Die Nitrilsäuren mit tertiär gebundenem Kohlenstoffatom finden ihren einzigen Vertreter in der, von Markownikoff [3]) aus Bromisobuttersäureäther und Cyankalium hergestellten, Cyanisobuttersäure. Ein Versuch, Cyanisobuttersäureäther durch Einwirkung von Cyankaliumquecksilberdoppelsalz auf Bromisobuttersäureäther zu erhalten, lieferte negative Resultate. Nach dreitägigem Erhitzen bei 150° nahm die Flüssigkeit eine stark braune Färbung an und eine grosse Menge Cyanwasserstoffgas hatte sich gebildet; aber aus dem Reaktionsprodukt konnte weder Cyanisobuttersäureäther, noch die β-Isopyroweinsäure erhalten wer-

1) Ber. 17. S. 2218.
2) Ber. 18. S. 626.
3) Ann. Chem. 182. S. 336.

den. Wie die Ausbeute mit Cyankalium war, darüber liegen keine Angaben vor. Die Nitrile der Oxy- und Ketonsäuren, ebenso die aromatischen Nitrile, deren Bildungsmethoden ganz ähnliche sind, seien hier nur erwähnt. Nur typisch wichtige und für die Charakterisierung vorliegender Arbeit notwendige Beispiele mögen in dem Rahmen dieser kurzen Monographie der Cyansynthese Platz finden.

Im allgemeinen lässt sich aus diesen Versuchen konstatieren, 1) dass die Anlagerung der Cyangruppe keine Schwierigkeiten findet, wenn dieselbe an ein primär gebundenes Kohlenstoffatom stattfinden soll. 2) Bei solchen Verbindungen mit sekundärem oder tertiärem Kohlenstoffatom geht die Cyanierung schwer resp. beinahe gar nicht. Das sehen wir aus den Beispielen sekundärer und tertiärer Cyanüre der Alkyle, finden es bestätigt bei den Cyanüren der Olefine und die Cyanide der Fettsäuren zeigen dasselbe Verhalten. Während z. B. die Einwirkung des Cyankaliums bei Aethylenbromid ohne Anstand vor sich geht, gibt es bei Amylenbromid die grössten Schwierigkeiten zu überwinden. Es kann dies kaum anders als durch die tertiäre Stellung des einen Kohlenstoffatoms, welche Konstitution wir bei gewöhnlichem Amylen anzunehmen genötigt sind, erklärt werden. Ebenso geht die Cyanierung bei der Chloressigsäure ganz glatt; dagegen weisen die verschiedenen Beispiele sekundärer und tertiärer Cyanfettsäuren auf Schwierigkeiten, die sich am ehesten auf die Konstitution derselben zurückführen lassen.

Aber auch die Grösse des Moleküls der Verbin-

dungen scheint nicht ohne geringen Einfluss auf die leichtere oder schwerere Bildung des Cyanids zu sein. Die Normalbutylmalonsäure und die Normalpentylmalonsäure sind hiehergehörige ganz bezeichnende Beispiele. Beide sind Säuren mit sekundär gebundenem Kohlenstoffatom, die Darstellungsmethode ist bei beiden ganz dieselbe, und doch weisen sie Verschiedenheiten in den Ausbeuten auf.

Es war daher von Interesse, diese Verhältnisse bei solchen Säuren, bei denen das durch Cyan zu ersetzende Halogenatom an einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom sich befand, noch etwas genauer zu verfolgen. Ich habe daher zunächst Versuche in dieser Richtung mit der Isononylsäure unternommen, deren Konstitution zufolge ihrer Bildung aus Hexylmethylkarbinol, durch die Formel $\begin{matrix} C^6H^{13} \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,COOH$ ausgedrückt werden muss. Neben dieser Säure höheren Kohlenstoffgehaltes wurde noch eine Säure mit niederem Kohlenstoffgehalt, von der man eine ähnliche Konstitution anzunehmen berechtigt war, dem Cyanierungsprozess unterworfen. Als solche wurde die gewöhnliche Valeriansäure gewählt.

Da über die Ausbeuteverhältnisse bei der Darstellung der Alkylcyanüre höheren Kohlenstoffgehaltes noch nichts bekannt ist, so wurde auch diesem Umstand Rechnung getragen und die Isononylsäure selbst noch einmal hergestellt unter genauer Beobachtung des Verlaufs der Cyanierung.

Ueber Cyanisononylsäure und die daraus entstehende Hexyl-Methylmalonsäure.

Darstellung der Isononylsäure.

Kullhem[1]), welcher dieses Thema eingehender behandelte, erhielt die Isononylsäure aus dem Kaprylalkohol. Diesen führte er in das Jodür über, indem er in dem Alkohol eine gleiche Gewichtsmenge Jod löste und gewöhnlichen Phosphor in kleinen Portionen zusetzte, bis die Farbe des Jods verschwunden war. Das Jodür kochte er mit einem Drittel seines Gewichts an Cyankalium in alkoholischer Lösung. Um das dabei entstehende Nitril, welches durch Verdünnung der Lösung mit Wasser als braunes Oel abgeschieden werden konnte, zu verseifen, erhitzte er es während c. 10 Stunden mit alkoholischer Kalilösung. Er fand, dass nach dieser Zeit nur wenig Nitril sich in die zu erwartende Isononylsäure umgewandelt, sondern dass das Isononylnitril ein Molekül Wasser aufgenommen hatte und in das Isononylamid übergegangen war.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Isononylsäure (Hexylmethylessigsäure) diente mir der sekundäre aus Ricinusöl zu erhaltende Kaprylalkohol. Derselbe war von Kahlbaum in Berlin bezogen, zeigte einen Siedepunkt von 181° (i.D.) und konnte daher als rein angesehen werden. Dieser wurde zunächst in das Jodür verwandelt, indem man je 30 Gewichtsteile Jod in 25 Gewichtsteilen Alkohol löste und in dieses Gemisch nach und nach 2 Teile gelben Phos-

1) Ann. Chem. 173. S. 319.

phor eintrug. Nach 12stündigem Stehen war die Farbe des Jods verschwunden, worauf das Oktyljodid mit Wasserdämpfen überdestilliert wurde. Durch diese Operation wurde zugleich eine Trennung des Jodids von dem unverändert gebliebenen Alkohol herbeigeführt, indem ersteres, das spezifisch schwerer als Wasser ist, in diesem untersank, während der leichtere Kaprylalkohol obenauf schwamm, so dass die beiden nun im Scheidetrichter getrennt werden konnten. Das abgeschiedene Jodür wurde noch einmal mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und für sich destilliert. Die Jodbestimmung ergab befriedigende Resultate:

0,397 gr Jodid gab im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt = 0,387 gr Jodsilber

entsprechend = 52,68 % Jod.

Für $C^8H^{17}J$ berechnet.	Gefunden.
52,92 % J	52,68 % J

Das Isooktyljodid, $CH^3 . CH(C^6H^{13})J$.

ist ein farbloses, bei 210° siedendes Oel, das spezifisch schwerer als Wasser ist und sowohl für sich als mit Wasserdämpfen ohne wesentliche Zersetzung destilliert werden kann. Beim Erhitzen über 212° zersetzt es sich unter Abgabe des Jods. Bouis [1]) gibt den Siedepunkt bei 210°, Alechin [2]) dagegen bei etwa 190° an. Schon bei längerem Stehen färbt es sich und nimmt allmählich alle Farbennüancen von gelb bis dunkel

1) J. 1855. S. 526.
2) K. 15. S. 174.

braunrot an, was durch freiwillige Abgabe von Jod bedingt ist.

Um das Jodid in das Cyanid überzuführen, wurden 340 gr des ersteren mit 100 gr Cyankaliumnatrium, das nach der Vorschrift von Erlenmeyer durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit metallischem Natrium bereitet war, und 400 gr Alkohol ca. 120 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die sich beim Erkalten abscheidenden Jodmetalle wurden abfiltriert und das Filtrat mit Kalihydrat, das in seiner vierfachen Menge Alkohol gelöst war, verseift. Das Kochen am Rückflusskühler wurde so lange fortgesetzt, als noch eine starke Ammoniakentwickelung bemerkbar war. Nach ca. 110 Stunden war die Verseifung beendet. Der Alkohol wurde alsdann von dieser Lösung abdestilliert und dabei ging ein Oel mit über, das sich bei näherer Untersuchung als unveränderter Kaprylalkohol erwies. Um das etwa noch vorhandene, nicht verseifte Nitril zu isolieren, wurde die noch alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Es zeigte sich dabei, dass kein Cyanid als solches mehr vorhanden war, dass dagegen die Verseifung, wenigstens teilweise, nicht ganz bis zur Karbonsäure fortgeschritten war, sondern dass sich noch eine erhebliche Menge von Isononylsäureamid vorfand, welches ohne Mühe krystallisiert erhalten werden konnte. Eine Probe dieses rohen Amids wurde im zugeschmolzenen Glasrohr mit konzentrierter Salzsäure 5—6 Stunden auf 160—170° erhitzt, wobei vollständige Verseifung unter starker Salmiakbildung stattfand. Der Inhalt des Rohres wurde in kohlensaurem Natron gelöst, filtriert und das

Filtrat der Destillation im Dampfstrom unterworfen, wodurch noch vorhandener Kaprylalkohol und sonstige nicht sauren Produkte entfernt wurden. Aus dem Rückstand lässt sich dann durch Versetzen mit Salzsäure die freie Nonylsäure abscheiden. Mit Leichtigkeit liess sich daher das Amid auch durch Salzsäure in die Nonylsäure uberführen. Dass dies wirklich Isononylsäure war, ergab der Siedepunkt und eine Elementaranalyse.

Nach Kullhem [1]) soll das aus dem Nitril durch unvollständige Verseifung erhaltene Amid in Schmelzpunkt und anderen physikalischen Eigenschaften sich abweichend verhalten von dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Isononylsäureäthyläther gewonnenen. Das auf ersterem Wege erhaltene soll bei 80—81° schmelzen, das nach letzterer Methode dargestellte dagegen einen Schmelzpunkt von 150° besitzen. Da eine solche Verschiedenheit nicht gut denkbar war, so schien es lohnend, das Amid rein herzustellen und dasselbe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurde das unreine Amid in Wasser gelöst und aufs neue mit Aether ausgeschüttelt. Dieser ätherische Auszug wurde wieder in viel Wasser gelöst und im Dampfstrom destilliert, wobei mit den Wasserdämpfen ein Oel überging, welches sich als Kaprylalkohol erwies. Von dem Amid war mit Wasserdampf gar nichts oder nur äusserst geringe Mengen übergegangen. Dasselbe befand sich vollständig in dem Rückstand und schied sich beim Erkalten der heiss filtrierten Lösung in Krystallen aus.

1) Ann. Chem. 173. S. 319 und 176. S. 308.

Das Isononylamid, $C^9H^{17}NH^2O$.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser lässt es sich vollständig rein erhalten. Es bildet dann weisse, seidenglänzende, häufig strahlenförmig vereinigte Krystallnadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das Amid zeigt einen Schmelzpunkt von 104—105°, löst sich in Alkohol und Aether und ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Wenn die oben angeführte Arbeit von Kullhem beschreibt, dass bei Berührung des Amids mit Salzsäure ein farbloses Oel erhalten werde, so kann dies nur Isononylsäure sein, was ein diesbezüglicher Versuch auch bestätigte.

Eine Elementaranalyse durch Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter metallischer Kupferspirale im Sauerstoffstrom ergab:

0,436 gr Substanz gaben 1.0965 gr CO^2 = 68,7 % C
und 0.477 gr H^2O = 12,13 % H

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab: 8,95 % N.

Berechnet für Isononylamid $C^9H^{17}O.NH^2$		Gefunden
C^9 = 108	= 68,79 %	68,70 %
H^{19} = 19	= 12,10 »	12,13 »
N^1 = 14	= 8,92 »	8,95 »
O^1 = 16	= 10,19 »	10,22 »
	100,00 %	100,00 %

Die Lösung des Kaliumsalzes der Säure wird nach dem Ausschütteln des Amids mit Salzsäure angesäuert, die freie Säure im Wasserdampfstrom abdestilliert, vom Wasser getrennt und für sich mehreremale der frak-

tionierten Destillation unterworfen. Dabei wurde eine Hauptfraktion von 242—247° erhalten.

Auf diese Weise wurden aus:

340 gr Kapryljodür gewonnen = c. 70 gr reine farblose Isononylsäure

ausserdem = c. 50 gr Isononylamid.

Zusammen berechnet auf Isononylsäure = 120 gr,

theoretische Ausbeute = 224 gr.

Der fehlende Rest war teils gar nicht in Reaktion getreten, teils war das Jodür durch die Einwirkung des Cyankaliums zu humusartigen Substanzen umgebildet worden und wurde so verloren.

Dieses Resultat lässt somit die in der Einleitung ausgesprochenen Vermutungen über die Anlagerung von Cyan an sekundär und tertiär gebundene Kohlenstoffatome an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Die Grösse des Moleküls scheint speziell bei den Alkylcyanüren ohne wesentlichen Einfluss zu sein.

Die Isononylsäure, $C^9H^{18}O^2$,

ist ein bei 244° siedendes, wasserhelles Oel. Dasselbe hat das spezifische Gewicht 0.9048 bezogen auf Wasser von 20° C. Die Isononylsäure löst sich leicht in Aether und Alkohol; in Wasser ist sie unlöslich. Sie lässt sich unzersetzt destillieren und auf diese Weise rein erhalten. Kullhem gibt das spezifische Gewicht zu 0.90325 bei 18° C. und den Siedepunkt bei 244 bis 246° an.

Die prozentische Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Analyse (Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom):

0.325 gr Säure lieferten: 0.814 gr CO^2 = 68,31 % C
und 0.336 gr H^2O = 11,50 % H

Berechnet für Isonoylsäure		Gefunden
C^9 = 108	= 68,36 % C	68,31 %
H^{18} = 18	= 11,39 »	11,50 »
O^2 = 32	= 20,25 »	20,20 »

Salze der Isononylsäure.

Von den Salzen der Isononylsäure sind von Kullhem das Natrium-, Kalium-, Calcium-, Silber- und Kupfersalz dargestellt und beschrieben worden. Ich benützte nun diese Gelegenheit durch Darstellung weiterer Salze die Kenntnis dieser Säure zu vervollständigen. Zur Gewinnung dieser Salze der Isononylsäure bediente ich mich der, auch von Kullhem angewandten Methode, indem ich zuerst das Natriumsalz herstellte und von diesem die andern ableitete.

Bariumsalz.

Dieses zeigte sich bei der Fällung des isononylsauren Natriumsalzes mit ameisensaurem Baryum als ein zuerst pflasterartiger, dann krystallinisch werdender Niederschlag, der sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zu einem zähen Klumpen zusammenballte.

Analyse: Beim Trocknen bei 120° C. wird es zu einem amorphen Gummi, welcher, mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel eingedampft, geglüht und als schwefelsaurer Baryt bestimmt, ergibt:

0.530 gr Substanz gaben 0.273 gr $BaSO^4$,
somit gefunden: 30,29 % Ba; berechnet: 30,37 % Ba.

Zinksalz.

Das Zinksalz wurde mit schwefelsaurem Zink ge-

fällt. Es krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich an der Luft zersetzen.

Bleisalz.

Das Bleisalz fällte man mit Bleiacetat. Dabei wurde ein Bleipflaster erhalten, mit dem weiter nichts anzufangen war und ebenso verhält es sich mit den andern noch versuchten Salzen, meist zähe Massen unerquicklicher Natur.

Darstellung der zweibasischen Säure aus der Isononylsäure.

Um von der Isononylsäure zu der Cyanisononylsäure resp. zu der entsprechenden, um ein Kohlenstoffatom höheren zweibasischen Säure zu gelangen, wird erstere bromiert, das erhaltene Monobromsubstitutionsprodukt esterifiziert und durch Einwirkung von Cyankalium auf diesen Ester versuchte man die Cyangruppe einzuführen. Der Cyanester gibt dann durch Verseifen die zweibasische Säure.

Die Isononylsäure wurde zu diesem Zwecke in Portionen von 6—8 gr mit etwas mehr Brom, als sich für ein Molekül berechnet in zugeschmolzenen Röhren im Luftbade auf 120—130° erhitzt. Nach 8—10 Stunden war die Farbe des Broms verschwunden und in eine weingelbe übergegangen, was als Endreaktion angesehen werden konnte. Beim Oeffnen der Röhren entwichen bedeutende Mengen Bromwasserstoff. Derselbe wurde durch Erhitzen der geöffneten Röhren im Wasserbade möglichst vollständig ausgetrieben und die erhaltene Säure mit Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene:

Monobromisononylsäure $C^9H^{17}O^2Br$

stellt eine ölige, gelbliche Flüssigkeit dar, die spezifisch schwerer als Wasser ist und nicht krystallisiert zu erhalten war. Sie ist in Wasser etwas löslich und zwar in heissem leichter als in kaltem. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig.

Analyse: Eine Brombestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat.

0,430 gr Substanz gaben 0,340 gr AgBr
entsprechend 33,67 % Br.

Die Formel $C^9H^{17}O^2Br$ verlangt 33,74 % Br.

Zur weiteren Feststellung der Formel wurde noch das Bariumsalz dargestellt.

Das Bariumsalz wurde erhalten durch Neutralisieren der Säure mit kohlensaurem Baryt in viel Wasser. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das Sals als amorpher Gummi ab. Dasselbe ist im Gegensatz zum isononylsaurem Baryum eine lösliche Verbindung, und zwar ist es in kaltem Wasser leichter löslich als im heissen. Wie spätere Versuche zeigten, ist es auch leichter löslich als das Bariumsalz der Hexyl-Methyl-Malonsäure, d. h. der entsprechenden Dikarbonsäure. Das bei 100° getrocknete Salz ergab bei der Analyse (durch Eindampfen mit Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt):

0,9110 gr Substanz gaben 0.3502 gr $BaSO^4$ entsprechend 22.60 % Ba.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} C^9H^{16}O^2Br \\ C^6H^{16}O^2Br \end{matrix}\right\}$ Ba - 22.51 % Ba.

Um dieses Bromid in den Monobromisononylsäureäthylester überzuführen, löst man dasselbe im doppel-

ten Volum Alkohol und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Schon während der Esterifikation scheidet sich der gebildete Ester als schweres, gelbliches Oel teilweise aus der Lösung aus, vollständig aber durch Zusatz von Wasser. Nachdem er, um die Salzsäure zu entfernen, mehreremale mit Wasser gewaschen worden war, wird er im Wasserdampfstrom destilliert. Der leichter flüchtige Isononylsäureester, der aus der nicht bromierten Isononylsäure neben Bromisononylsäureester entstanden war, geht zuerst über und schwimmt im Gegensatze zu letzterem auf dem Wasser. Hiedurch wird zugleich eine Trennung beider erzielt, wenn die Vorlage im richtigen Augenblicke, d. h. wenn die schweren Aethertropfen erscheinen, gewechselt wird.

Der **Monobromisononylsäureäthylester**

$C^8H^{16}.Br.COO.C^2H^5$

ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch.

Der bei dieser Gelegenheit erhaltene Aethyläther der Isononylsäure wird mit Kalihydrat verseift und aus dem erhaltenen Kalisalz die Isononylsäure zurückgewonnen.

Die Ueberführung des gebromten Esters in das Nitril geschieht dadurch, dass man ihn in Alkohol löst und mit etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Erlenmeyer'schen Cyankaliums ca. 40—50 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich unter Bildung von Bromkalium resp. Bromnatrium das Cyanid bildet. Das Auftreten grosser Mengen huminartiger Substanzen ist hier wieder besonders hervorzuheben.

Die beim Erkalten der Lösung auskrystallisierenden Brommetalle werden abfiltriert und das Cyanid mit etwas überschüssigem Kalihydrat in alkoholischer Lösung ca. 15 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hatte und so das Ende der Reaktion kennzeichnete. Bei der Cyanierung trat starke Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak auf, welches sich im Kühlrohr krystallinisch anlagerte.

Nachdem der Alkohol durch Abdestillieren und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade vollständig entfernt worden war, wurde die nun syrupdicke Lösung filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Dabei scheidet sich oben schwimmend ein Oel ab, welches, wenn jetzt das Ganze im Wasserdampfstrom destilliert wird, mit den Dämpfen übergeht und sich bei näherer Untersuchung als unveränderte Isononylsäure erwies. Es ist hier die Annahme zulässig, dass die Isononylsäure dadurch entstanden sein kann, dass die der Bromierung entgangene Isononylsäure esterifiziert und bei der nachfolgenden Trennung von dem gebromten Ester von diesem noch eingeschlossen worden ist. Bei der darauffolgenden Verseifung wurde dann die Isononylsäure zurückgebildet.

Die im Rundkolben zurückbleibende Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, filtriert und mit einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium versetzt, um das Kalksalz der gewünschten Säure zu fällen. Um dieses Salz von den ihm anhaftenden humusartigen Substanzen, die mit ausgefallen waren, zu trennen, wurde es wieder in Salzsäure gelöst und abfiltriert.

Das sich abermals abscheidende Oel blieb mit einem grossen Teil der Humuskörper auf dem Filter zurück, während das Kalksalz im Filtrat aufs neue mit Ammoniak gefällt wurde. Der sich zuerst ausscheidende Teil des Kalksalzes wurde mit dem schon in der Kälte ausgefallenen vereinigt und als I. Fraktion bezeichnet. Das sich bei weiterem Abdampfen abscheidende Salz bildete die II. Fraktion. Auf diese Weise wurde ein schon bedeutend reineres Produkt erhalten und durch zweimalige Wiederholung dieses Prozesses erschienen die Salze nur noch wenig gelblich. Dieselben wurden nun jedes für sich mit Salzsäure zersetzt und die Lösungen mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Aethers blieb bei beiden als Rückstand ein gelblicher Syrup, welcher als die Säure der I. resp. II. Fraktion bezeichnet werden soll. Die Säure der I. Fraktion (des schwerer löslichen Kalksalzes) konnte nach einiger Zeit zum Krystallisieren gebracht werden, die der II. Fraktion zeigte dagegen nach 3 Wochen noch wenig von Krystallisation. Es wurde daher angenommen, dass diese letztere Fraktion noch ein Gemenge der krystallisierbaren und einer als öliges Produkt auftretenden Säure sei. Die letztere löste man nun mit Ammoniak und fällte das Kalksalz wiederum fraktioniert durch Eindampfen der Lösung mit Chlorcalcium. Die letzten Fraktionen wurden wieder zersetzt, mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt und das zurückbleibende Oel einer näheren Untersuchung unterworfen. Es waren überhaupt nur zwei Fälle in Frage gestellt: ob dieses Oel Aminsäure oder unverändert gebliebene Bromisononylsäure sei. Etwaige ent-

standene Oxysäure musste sich unzweifelhaft beim Ansäuern in Wasser gelöst haben und Isononylsäure war schon vorher durch Wasserdampf abgetrieben und überdies leichter als Wasser, während dieses schwerer war. Eine Stickstoffbestimmung sowohl der krystallisierten Säure als des Oeles ergab vollständige Abwesenheit dieses Elementes und es ist somit eine Bildung von Aminsäure oder Nitrilsäure ausgeschlossen. Dagegen konnte deutlich die Gegenwart von erheblichen Mengen Brom nachgewiesen werden. Um noch Genaueres darüber zu erfahren, wurde diese Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, die Lösung eingedampft und die hautartigen Abscheidungen des Baryumsalzes fraktionsweise abgehoben. Die Salze wurden bei 100° getrocknet und analysiert.

I. Fällung: Das Baryumsalz erscheint krystallinisch pulverig. Es wird mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eingedampft und geglüht.

0.216 gr Substanz gaben: 0.1230 gr $BaSO^4$
entsprechend: 0.07235 gr Ba
= 33,5 % Ba.

II. Fällung: Das Baryumsalz zeigt sich als eine zähe, sich zusammenballende Masse, die beim Trocknen zu einem amorphen Gummi erstarrt. Bei 100° schmilzt dieselbe.

0.4555 gr Substanz gaben: 0.208 gr $BaSO^4$
entsprechend: 0.1223 gr Ba
= 26,85 % Ba.

III. Fällung: Das Baryumsalz ist ein amorpher Gummi und verhält sich wie Fällung II.

0.580 gr Substanz gaben: 0.224 gr $BaSO^4$
= 0.1317 gr Ba
= 22,71 % Ba.

Für $\left.\begin{matrix}C^9H^{16}O^2Br\\C^9H^{16}O^2Br\end{matrix}\right\}Ba$ berechnet sich der Baryumgehalt: Ba = 22,60 %.

Für $C^{10}H^{16}O^4Ba$ berechnet sich der Baryumgehalt: Ba = 40,65 %.

So zeigen nun obige Daten, d. h. der Baryumgehalt der drei Fällungen, dass die I. Fraktion ein Gemenge des bromisononylsauren Baryums mit dem Baryumsalz der zweibasischen Säure ist. Die II. Fraktion enthält noch geringere Mengen des Baryumsalzes der Dikarbonsäure, und die III. Fraktion erweist sich als reines bromisononylsaures Baryum. Man kann also annehmen, dass ausser zurückgebildeter Isononylsäure und nicht in Wirkung getretener Bromisononylsäure nur Dikarbonsäure entstanden sei.

Die aus dem schwer löslichen Kalksalz erhaltene krystallisierte Säure wurde nun durch mehrfache fraktionierte Fällung des Baryumsalzes rein erhalten.

Die Ausbeute ist als ganz minimal zu bezeichnen.

Die Hexylmethylmalonsäure $C^{10}H^{18}O^4$

krystallisiert ziemlich leicht. Beim Verdunsten des Aethers bleiben die Krystalle als Nadeln zurück, die sich konzentrisch strahlig um einen Punkt gruppieren. Sie ist leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich. Der Schmelzpunkt der noch ziemlich unreinen Säure lag bei 85—90°. Behufs weiterer Reinigung wurde sie in das Baryumsalz übergeführt, aus welchem sie aber

nicht wieder zu erhalten war; die den Krystallen anhaftende Oeltropfen wiesen auf eine Zersetzung der Säure hin. Diese leichte Zersetzbarkeit mag die Ausbeute auch etwas beeinträchtigt haben. So entzog sie sich einer weiteren Untersuchung aus Mangel an Material.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Neutralisieren der Säure mit kohlensaurem Baryt in viel Wasser. Beim Eindampfen schied sich das Salz als weisse Krystallblättchen ab. Dasselbe ist in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich als in kaltem Wasser. Beim Trocknen bei 100° zerfällt es zu einem Pulver, krystallinischer Textur.

Analyse: Das bei 100° getrocknete Salz wurde im Wasser gelöst und das Baryum mit Schwefelsäure gefällt, filtriert, getrocknet und als schwefelsaurer Baryt gewogen, während die Säure sich nun in Lösung befand.

0.2545 gr Substanz gaben 0.174 gr $BaSO^4$
entsprechend 0.1034 gr Ba
= 40,63 % Ba.

Berechnet für $C^{10}H^{16}O^4Ba$	Gefunden
40,65 % Ba	40,63 % Ba.

Durch diese Versuche ist nun jedenfalls der Beweis geliefert, dass die Einführung der Cyangruppe, nach der üblichen und bei der Anlagerung von Cyan an primär gebundene Kohlenstoffatome die besten Resultate liefernden Methode, bei der Bromisononylsäure den grössten Schwierigkeiten begegnet. Wie viel bei der obigen ganz geringen Ausbeute auf Rechnung der gebildeten Huminsubstanzen zu schreiben ist, oder in-

wiefern die Dauer oder die Methode der Einwirkung des Cyankaliums oder die molekulare Grösse der Isononylsäure dabei in Betracht kommt, muss durch weitere Untersuchungen erst festgestellt werden.

Als Ausgangsprodukt dieser eingehenderen Versuche diente die gewöhnliche Valeriansäure, die neben niedererem Kohlenstoffgehalt und ähnlicher Konstitution wie die Isononylsäure auch noch den Vorteil bot, dass sie leicht zu beschaffen war und es dadurch ermöglichte, mit grösseren Quantitäten operieren zu können.

Ueber Cyanisovaleriansäure und die daraus entstehende Isopropylmalonsäure.

Die zur Verwendung gekommene Isovaleriansäure war aus der chemischen Fabrik von Dr. L. Marquart in Bonn bezogen und zeigte einen Siedepunkt von 174°.

Von derselben wurden ca. 1 kg in Arbeit genommen, mit etwa 1/10 Brom mehr als der berechneten Menge entspricht, gemischt und diese Mischung während ca. 3 Stunden in zugeschmolzenen Glasröhren im Bombenofen einer langsam sich steigernden Temperatur bis zu 130° ausgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt, die Monobromisovaleriansäure erschien als eine weingelbe, ölige Flüssigkeit. Die beim Oeffnen der Röhren unter starkem Drucke entweichende Bromwasserstoffsäure wurde durch längeres Erhitzen der geöffneten Röhren im Wasserbade möglichst vollständig ausgetrieben, um einer späteren Bildung von Bromäthyl zu begegnen.

Diese Monobromisovaleriansäure wurde auf die-

selbe Weise, wie bei der Monobromisononylsäure angegeben, esterifiziert. Nachdem der Ester abgeschieden war, wurde das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Dabei gehen das gebildete Bromäthyl, von dem noch in Lösung befindlichen Bromwasserstoff herrührend, und der Ester der, der Bromierung entgangenen, Valeriansäure zuerst über und lassen sich auf diese Weise durch rechtzeitiges Wechseln der Vorlage von der schwerer flüchtigen Monobromisovaleriansäure trennen. Etwaige Dibromvaleriansäure, die sich gebildet hätte, ist sehr schwer flüchtig und bleibt im Fraktionskolben zurück.

Der **Monobromisovaleriansäureäthylester** stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar. Dieselbe ist spezifisch schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser und besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch. Der Ester siedet zwischen 190 und 195°. Genau den Siedepunkt festzustellen, gelang nicht, da bei 180° eine teilweise Zersetzung des Aethers eintrat. Von Ester der gebromten Säure gelangt man zur Nitrilsäure, indem man auf denselben Cyankalium einwirken lässt. Verschiedene Versuche hatten gezeigt, dass mit Cyansilber, Cyanquecksilber etc. eine Einwirkung nur in ganz geringem Masse stattgefunden hatte; Cyankalium und zwar das Erlenmeyer'sche hatte die reichste Ausbeute geliefert. Es war nun festzustellen, unter welchen Bedingungen die Einführung der Cyangruppe mittelst Cyankaliumnatrium am leichtesten vor sich ging und es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuche eingeleitet:

Cyanierung des gebromten Esters der Isovaleriansäure.

Versuch I.

Bei diesem Versuche liess man äquivalente Mengen von Cyankaliumnatrium und Monobromisovaleriansäureäthylester auf einander einwirken und zwar in wässriger Lösung. Der Austausch von Brom und Cyan ging nicht vor sich; die Ausbeute war fast Null. Erklären liess sich dieser Misserfolg dadurch, dass der Ester nicht in Lösung ging und so gar nicht in Reaktion trat.

Versuch II.

Aequivalente Mengen Cyankaliumnatrium und Ester wirkten in alkoholischer Lösung auf einander. Ausbeute wie bei Versuch I ganz minimal. Es war das Cyankalium nicht gelöst worden und wirkte deshalb nicht.

Versuch III.

Durch diese ersten Versuche war der Gedanke nahe gelegt, dass bei einer möglichst konzentrierten Lösung die beiden am wirksamsten auf einander reagieren würden, wenn sich beide in Lösung befänden. Es wurde deshalb eine solche Lösung beider Produkte hergestellt, dass auf weiteren Zusatz von Wasser der Ester und auf Zusatz von Alkohol das Cyankalium sich ausschied.

Ich liess: 50 gr Ester
20 gr Cyankaliumnatrium (ca. 20 % Ueberschuss)
ca. 50 cc Wasser
und ca. 100 gr Alkohol
35 Stunden am Rückflusskühler kochen.

Das nach dem Erkalten sich ausscheidende Bromkalium resp. Bromnatrium wurde abfiltriert und das Filtrat mit 33 gr Kalihydrat (ca. 20 % Ueberschuss) verseift. Die Verseifung wurde ca. 20 Stunden fortgesetzt, nach welcher Zeit die Ammoniakentwickelung beinahe aufgehört hatte. Nachdem der Alkohol vollständig entfernt war, wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute betrug ca. 14 gr, das heisst der Gesamtrückstand der ätherischen Ausschüttlung. Das Auftreten von kohlensaurem Ammoniak war mässig stark; doch ist hier Vorsicht angezeigt, indem diese Krystalle gern die Kühlröhre verstopfen.

Versuch IV.

Bei diesem Versuche wurden die gleichen Quantitäten wie bei Versuch III angewendet, nur liess ich die Einwirkung bloss 12 Stunden vor sich gehen, um zu sehen, ob die Zeit der Einwirkung Einfluss auf die Bildung des Nitrils hat. Im Uebrigen wird das Produkt in gleicher Weise wie bei Nro. III behandelt.

Die Ausbeute betrug ebenfalls ca. 14 gr; doch schien hier etwas mehr öliges Produkt als bei Versuch III dabei zu sein. Die Bildung von kohlensaurem Ammoniak ganz wie bei Nro III.

Versuch V.

Analog Versuch III und IV; nur wurde die Einwirkung des Cyankaliumnatriums auf den Ester erst nach 100 Stunden unterbrochen, indem ich von dem gleichen Gesichtspunkte wie bei Versuch IV ausging.

Die Ausbeute betrug wiederum ca. 14 gr. Die

Bildung von kohlensaurem Ammoniak war auch nicht stärker als wie bei Versuch III oder IV.

Dass ich bei diesen Versuchen besonderen Wert darauf legte, zu konstatieren, in welchem Masse die Bildung des kohlensauren Ammoniaks aufgetreten war, findet seine Erklärung darin, dass bei ähnlichen Arbeiten die Beobachtung gemacht wurde, dass je stärker das kohlensaure Ammoniak aufgetreten war, um so reichlichere Ausbeute erzielt wurde.

Versuch VI.

Die Versuche III, IV und V haben gezeigt, dass die Zeit der Einwirkung von geringem Einfluss auf die Ausbeute ist, wenn überhaupt nur so lange gekocht wurde, dass die Bildung des Nitrils vor sich gehen konnte. Ich griff daher auf den Ester selbst zurück und suchte hier einen Grund für die Schwierigkeit der Nitrilbildung.

Es lässt sich nun denken, dass der Ester, trotz der Destillation mit Wasserdampf, noch von Isovaleriansäure eingeschlossen oder dass noch Dibromvaleriansäure vorhanden wäre. Der Ester wurde deshalb fraktioniert destilliert und von dem zwischen 185 und 200 ° siedenden Teil, 56 gr in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen mit 20 gr Cyankaliumnatrium 35 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde dann ganz gleich wie oben angegeben weiter behandelt und mit 33 gr Kalihydrat verseift. Der ätherische Auszug der salzsauren Lösung hinterliess wieder ca. 14 gr unreine Säure. Die Bildung von kohlensaurem Ammoniak zeigte sich in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Bei allen diesen Versuchen trat immer die Bildung verhältnismässig grosser Mengen von Huminsubstanzen auf, auf die ich später zurückkommen werde.

Diese Versuche zeigten, dass durch Aenderung der Methode bei der Cyanierung des gebromten Esters sich kaum eine reichlichere Ausbeute erzielen liess; es wurde daher auch die Verseifung einer eingehenderen Betrachtung unterzogen.

Verseifungsversuche.

Versuch I.

Das Nitril wurde nach dem Cyanierungsprozess mit Aether ausgezogen und mit überschüssigem Kalihydrat in wässriger Lösung zu verseifen versucht. Doch selbst bei längerem Kochen am Rückflusskühler war keine Spur von Ammoniakentwickelung bemerkbar. Es lässt sich somit das Nitril in wässriger Lösung von Kalihydrat nicht verseifen.

Versuch II.

Die Verseifung wurde mit überschüssigem Kalihydrat in alkoholischer Lösung eingeleitet. Die Ammoniakentwickelung trat sofort auf. Der Prozess wurde nach 6—7 Stunden unterbrochen, ehe die Ammoniakentwickelung aufgehört hatte, um womöglich neben Dicarbonsäure noch Aminsäure zu erhalten. Die Lösung wurde, nachdem der Alkohol vollständig entfernt worden war, mit Salzsäure etwas übersättigt, filtriert, mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Da das Kalksalz der Aminsäure allen Voraussetzungen nach das schwerer lösliche ist, so wurde zuerst die Säure, welche aus der I. Fraktion des Kalksalzes erhalten worden war, einer näheren

Prüfung unterzogen. Eine Untersuchung auf Stickstoff zeigte vollständige Abwesenheit dieses Elementes und so konnte diese Säure keine Aminsäure sein. Auch die nachfolgenden Fraktionen wurden auf Stickstoff geprüft, doch auch hier war die Abwesenheit desselben zu konstatieren. Aminsäure hatte sich also nicht gebildet.

Versuch III.

Bei Versuch II war die Verseifung nach 6 Stunden unterbrochen worden. Die Dicarbonsäure konnte sich noch nicht vollständig gebildet haben, da die Ammoniakentwicklung noch nicht aufgehört hatte. Daher wurde bei diesem Versuche die Verseifung unter gleichen Bedingungen wie bei Versuch II ausgeführt; nur liess man so lange kochen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, welcher Punkt nach ca. 20 Stunden erreicht war. Das Resultat war hier im Verhältnis zur angewandten Menge an Nitril zufriedenstellend. Man hatte die Lösung angesäuert und die Säure mit Aether aus derselben ausgezogen.

Versuch IV.

Bei diesem Versuche wurde das Nitril nicht erst isoliert, sondern in die alkoholische Lösung desselben, nachdem diese von den ausgeschiedenen Brommetallen abgesaugt war, das Kalihydrat eingetragen und das Ganze 20 Stunden gekocht. Auch hier hatte nach dieser Zeit die Ammoniakentwickelung aufgehört. Bei je 50 gr Monobromisovaleriansäureäthyläther, welche bei Versuch III und IV in Arbeit genommen und bei der Cyanierung ganz gleich behandelt worden waren,

zeigte es sich, dass die Ausbeute bei Versuch IV eher etwas günstiger ausfiel als bei Versuch III.

Versuch V.

Das Nitril, wie es durch Cyanieren des Esters und Ausschütteln mit Aether erhalten worden war, wurde mit starker Salzsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Bombenofen ca. 2 Stunden auf 110° erhitzt. Dabei trat keine Umsetzung ein. Nun wurde eine Portion in gleicher Weise ca. 6 Stunden auf 130—135° erhitzt. Höhere Temperatur lässt sich nicht wohl anwenden, da sich unter diesen Umständen die gebildete Dicarbonsäure mutmasslich zersetzen würde. Der Bombeninhalt wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Aethers bleibende Rückstand war grösstenteils unverändertes Nitril, was auch die geringe Salmiakbildung schon ahnen liess. Durch fraktionierte Fällung des Kalksalzes, Zersetzen dieser Salze und Ausschütteln mit Aether erhielt man die Dicarbonsäure, die sich aber nur in geringen Quantitäten gebildet hatte.

Diese Cyanierungs- und Verseifungsversuche führten nun zu dem Resultate, dass die reichlichste Ausbeute an Dicarbonsäure erhalten wird, wenn die Cyanierung nach Versuch III und die Verseifung nach Verseifungsversuch IV eingeleitet wird.

Cyanirungsversuch VI zeigte, dass selbst reiner Ester keine bessere Ausbeute an Nitril lieferte; ich versuchte daher aus der Monobromisovaleriansäure direkt die Nitrilsäure zu erhalten.

Cyanierung der Monobromisovaleriansäure.

Es ist zum Beispiel von der Chloressigsäure [1]) bekannt, dass die Umsetzung des Halogens mit Cyankalium ganz glatt vor sich geht, wenn das Cyankalium auf das Kalium- oder Natriumsalz dieser Säure einwirkt. Würde dies bei der Bromisovaleriansäure ebenso der Fall sein, so wäre die Bildung der Huminsubstanzen nur auf eine unrichtige, unzweckmässige Darstellung des Nitrils zurückzuführen. Im entgegengesetzten Falle jedoch wäre der Beweis geliefert, dass die Konstitution der Isovaleriansäure die Bildung dieser Huminsubstanzen bedingt.

Ein Versuch, von der Bromvaleriansäure direkt zur Nitrilsäure zu gelangen, schien um so lohnender, als sich dadurch vielleicht eine neue Darstellung der Isopropylmalonsäure mit reichlicherer Ausbeute ableiten liess.

Zum Zweck der Einführung der Cyangruppe wurde die Bromisovaleriansäure möglichst rein angewendet; noch adhärirendes Brom und Bromwasserstoffsäure war durch Auswaschen des Bromproduktes entfernt worden. Nicht bromirte Valeriansäure konnte mit Wasserdampf abgetrieben werden.

Es wurden 50 gr Bromvaleriansäure mit 20 gr kohlensaurem Kali, das in 50 cc Wasser gelöst war, neutralisiert. In diese Lösung wurden allmählich 20 gr Erlenmeyer'sches Cyankaliumnatrium unter Umrühren eingetragen. Es bleibt sich dabei gleich, ob die Misch-

[1]) Ann. Chem. 131 S. 348. Ann. Chem. 131 S. 350.

ung von Anfang an erwärmt wurde oder ob man dieselbe nach Zubringen des Cyankaliums erst einige Zeit in der Kälte stehen liess.

Die Einwirkung geht jedoch nicht so glatt vor sich, da die momentan auftretende Braunfärbung und spätere Ausscheidung der flockigen Humuskörper wieder unwillkommene Zersetzungsprodukte avisierten. Nun ist aber der Beweis geliefert, dass diese Huminsubstanzen nicht allein von Cyankalium herrühren, sondern dass die Isovaleriansäure eine gewisse Rolle dabei spielt.

Es wurden nun noch Versuche angestellt, unter welchen Bedingungen sich die Bildung der Nitrilsäure am günstigsten gestaltet.

Versuch I.

Oben angeführte Mischung wurde ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Alkohol versetzt, das sich ausscheidende Bromkalium resp. Bromnatrium abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, um etwaiges durch überschüssiges Cyankalium gebildete Kalisalz zu zerlegen. Die saure Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Aethers bleibt die Nitrilsäure als braunes Oel zurück.

Angestellte Proben zeigten, dass in der Reinheit des Produkts kein Unterschied wahrzunehmen war, ob man in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure zersetzt oder ob man die wässerige Lösung, nach dem Abdestillieren des Aethers, mit Schwefelsäure ansäuert.

Versuch II.

Hiebei wurden gleiche Mengen wie bei Versuch I angewendet, die Mischung wurde aber so weit als

möglich eingedampft. Beim Erkalten wird der Syrup zu einer schwarzen Masse, die von den Krystallen der Brommetalle durchsetzt ist. Diese Masse wurde mit Alkohol angerieben, der Rückstand abgesaugt, der Alkohol wieder abdestilliert, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und die Nitrilsäure mit Aether ausgeschüttelt, wobei sie wieder als braunes Oel zurückbleibt.

Die Ausbeute war bei beiden Versuchen gleich. Huminsubstanzen traten bei Versuch II noch in grösserem Masse auf als bei Nro. I.

Versuche der Verseifung mit wässriger Kalilauge oder mit Salzsäure im geschlossenen Rohr führten zu keinem befriedigenden Resultate. Eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte zwar die Dicarbonsäure, doch entsprach die Ausbeute nicht der Menge der angewandten Nitrilsäure. Es wurde nun der Versuch gemacht durch Einleiten von Salzsäure in die Nitrilsäure und Verseifen des Produktes die Dicarbonsäure zu gewinnen.

Zu diesem Behufe löste man die auf obige Weise gewonnene Nitrilsäure in dem doppelten Volum Alkohol, leitete in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, destillierte alsdann den Alkohol ab und schied den gebildeten Ester der Isopropylmalonsäure durch Wasserzusatz ab. Derselbe wurde nach der Reinigung mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verseifen schüttelte man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Aether aus. Nach Abdestillieren des Aethers verblieb ein hellgelber Syrup, in welchem sich gleich nach dem Ausgiessen in eine Krystallisationsschale blättrige Krystalle zeigten, was die Annahme nahe legte, dass

sich neben Dicarbonsäure noch Aminsäure gebildet hätte. Das Ganze löste man daher wieder in Wasser auf, wobei diese Krystallblätter ziemlich schwer in Lösung giengen, neutralisierte mit Ammoniak und setzte dieser Lösung von einer konzentrierten Chlorcalciumlösung zu. Schon in der Kälte und bei verhältnismässig grosser Verdünnung fiel ein Teil des Kalksalzes aus, welchen man abfiltrierte; die Hauptmasse wurde durch Eindampfen erhalten. Dieses erste Kalksalz wurde mit Salzsäure zersetzt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestillieren desselben erschienen wieder die blättrigen Krystalle. Durch Umkrystallisieren derselben wurde von der ohnehin geringen Quantität noch mehr verloren und so musste leider von einer näheren Untersuchung abgesehen werden. Doch macht das Verhalten der Säure sowohl als des Kalksalzes es sehr wahrscheinlich, dass dies die Aminsäure war.

Die zweite, grössere Fraktion des Kalksalzes wurde ebenfalls zersetzt und das resultierende Produkt nochmals in das Kalksalz verwandelt und zwar wieder in zwei Fraktionen gefällt. Die erste Fraktion lieferte nach dem Zersetzen ein öliges Produkt, das nach einigen Tagen erstarrt war. Nach einmaligem Umkrystallisieren hatten die blättrigen Krystalle schon den konstanten Schmelzpunkt von 87 °. Ein Silbersalz dieser Säure lieferte nach dem Verbrennen 59,9 % Ag. Für $C^6\ H^8\ O^4\ Ag^2$ berechnet sich Ag zu 60 %.

Es ist somit erwiesen, dass Isopropylmalonsäure entstanden war.

Das Produkt der zweiten Fraktion krystallisierte

sehr langsam, es war ein Gemenge von Isopropylmalonsäure und Bromvaleriansäure. Es hatte sich also auch hier die Bromvaleriansäure durch Verseifung des nicht in Reaktion getretenen Esters derselben gebildet. Die Ausbeute an Dicarbonsäure ist nach dieser Methode ungleich günstiger, als nach der Methode der Darstellung aus dem Ester der gebromten Fettsäure.

Um sich darüber Gewissheit zu verschaffen, ob bei dem oben beschriebenen Cyanierungsprozess sich noch andere Säuren ausser Nitrilsäure gebildet hatten, wurde die saure Lösung, nachdem die Nitrilsäure mit Aether ausgeschüttelt war, genau neutralisiert und die Fällung der organischen Säuren mit schwefelsaurem Kupfer versucht. Auf Zusatz von Kupfersulfat schied sich aber eine ziemlich geringe Quantität Kupfersalz aus. Dieses braune Salz wurde, nachdem es in Wasser suspendiert worden war, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ausgefallene Schwefelkupfer filtrierte man ab und dampfte die Lösung ein. Es blieb dabei als Rückstand eine dunkelbraune harzige Masse, die mit Wasser eine braune Lösung gab. Da die Ausbeute zu gering war, musste von einer Reinigung und Analyse abgesehen werden. Doch konnte Stickstoff in reichlicher Menge in diesem Produkt nachgewiesen werden. Es scheint demnach, dass dieses Salz das Kupfersalz einer geringen Menge von Nitrilsäure war, die sich noch in Lösung befand, und dass andere organische Säuren nicht aufgetreten waren.

Ich versuchte nun, unter Berücksichtigung der gemachten Erfahrungen, eine grössere Quantität an Dicar-

bonsäure nach der alten Methode darzustellen und brachte daher in dem Verhältnis des Cyanierungsversuches III eine grössere Quantität Ester (auf je 50 gr Ester: ca. 20 gr Cyankaliumnatrium, ca. 50 cc Wasser und ca. 100 gr Alkohol) in einen entsprechenden Rundkolben und kochte das Ganze ca. 35 Stunden am Rückflusskühler.

Trotzdem sich die Beschreibung dieser Darstellungsweise schon bei den betreffenden Versuchen findet, soll dieselbe doch noch einmal im Zusammenhang und etwas eingehender erörtert werden.

Nach Beendigung der Cyanierung saugte man die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Brommetalle ab und verseifte das Nitril, ohne es erst zu isolieren, durch ca. 20stündiges Kochen am Rückflusskühler mit der entsprechenden, sich auf obiges Verhältnis zu 33 gr berechnenden Menge Kalihydrat. Der Alkohol wurde alsdann durch Abdestillieren und Abdampfen der Lösung zur Syrupkonsistenz vollständig entfernt. Eine Probe dieser alkalischen Lösung mit Aether ausgeschüttelt, zeigte keinen Rückstand nach Abdestillieren desselben. Unverseifter Ester war also keiner mehr vorhanden.

Diese Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert, und das sich dabei ausscheidende Oel im Wasserdampfstrom abdestilliert. Da aber dieses Oel durch die Destillation nie ganz wegzubringen war, so liess dieser Umstand darauf schliessen, dass die gebildete Dicarbonsäure sich stets in der Salzlösung wieder zersetzte. Ich suchte daher durch sorgfältiges Filtrieren den grössten Teil der Lösung von den Huminsubstanzen und dem Oel zu trennen. Diesen auf dem Filter

gebliebenen Rückstand brachte ich mit verhältnismässig viel Wasser zur Destillation. Dabei ging der letzte Rest des schon oben angeführten Oeles über. Durch nochmaliges Destillieren für sich war dasselbe vollkommen rein und farblos und zeigte einen Siedepunkt von 174 °. Eine Bestimmung des Silbers im Silbersalz ergab: Ag = 51,58 %.

Die Formel $Ag\ C^5H^9O^2$ verlangt: Ag = 51,60 %. Diese Anhaltspunkte bestimmten dieses Destillat als Valeriansäure.

Die destillierte Lösung filtrierte man und schüttelte das Filtrat mit Aether aus. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein schweres Oel zurück. Dasselbe wurde mit Ammoniak gelöst und das Kalksalz mit Chlorcalciumlösung gefällt. Durch nochmaliges Zersetzen und Wiederfällen und Umkrystallisieren dieses Kalksalzes erhielt man ein reines, weisses Pulver, das beim Zersetzen und Ausschütteln ein gelblich weisses Oel lieferte, das spezifisch schwerer als Wasser war und Brom enthielt.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab:

0.320 gr Substanz gab: 0.3313 gr Ag Br
= 0.141 gr Br = 44,06 % Br.

Für $C^5H^9BrO^2$ berechnet sich: Br = 44,14 %.

Dieses Oel war dadurch als Monobromisovaleriansäure gekennzeichnet.

Das sich beim Ansäuern der verseiften Lösung abscheidende Oel war daher ein Gemenge von Valeriansäure und Monobromisovaleriansäure.

Wie oben gesagt, wurde der Rückstand des mit Wasserdampf abdestillierten Oeles von der Lösung

abfiltriert und hier in diesem Rückstand zeigten sich fluoreszierende Krystalle. Doch traten dieselben in so geringer Menge auf, dass ein Versuch, dieselben zu untersuchen, missglückte.

Die ursprüngliche mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde, nachdem das Oel entfernt war, mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht und das Kalksalz gefällt. Die Hauptmasse des Salzes fiel erst beim Eindampfen aus. Dieses Salz zersetzte man noch einige Male und fällte es aufs neue. Dabei schieden sich noch geringe Mengen des oben beschriebenen Oeles ab. Der ätherische Auszug der salzsauren Lösung lieferte nun beim Abdestillieren die Dikarbonsäure als gelben Syrup, der nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Bei einem Versuche schüttelte man die ursprüngliche Lösung direkt mit Aether aus, um die Säure zu bekommen. Der ätherische Auszug hinterliess die Säure ebenfalls als Syrup, der aber etwas dunkler gefärbt war, wie der nach obiger Methode erhaltene, und welcher nach 14 Tagen erst anfing zu krystallisieren. Die Reinigung desselben war auch schwieriger und mit grösseren Verlusten an Material verbunden als bei dem krystallisierten Syrup.

Um zu sehen, ob die wässrige Lösung der Dikarbonsäure nicht zu schwer die Dikarbonsäure an den Aether abgibt, wurde die mit Aether ausgeschüttelte Lösung möglichst genau mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und dann mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und das gebildete Kupfersalz abfiltriert. Es ist dabei alle

Wahrscheinlichkeit geboten, dass alle organischen Säuren mit schwefelsaurem Kupfer ausfallen. Das Kupfersalz wurde wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelkupfer abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand zeigte sich als eine harzige, blättrige, braune Masse, der entsprechend der geringen Menge an Kupfersalz auch nur in ganz geringer Quantität zurückgeblieben war. Eine Untersuchung auf Stickstoff ergab vollständige Abwesenheit dieses Körpers.

Anlässlich des Verseifungsversuches II wurde eine interessante Beobachtung gemacht, nämlich, dass sich bei dieser nach 6—7 Stunden unterbrochenen Verseifung neben Dikarbonsäure Oxalsäure gebildet hatte. Wie bei diesem Versuche beschrieben ist, glaubte man in dem schwer löslichen Kalksalz das Kalksalz der Aminsäure zu haben. Das Produkt war aber eine stickstofffreie Säure. Behufs Reinigung wurde dieselbe umkrystallisiert. Die nadelförmigen Krystalle waren meist zu Büscheln vereinigt, die sich konzentrisch um einen Punkt gruppierten. Dass die Säure beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Spritzen verpuffte, führte zur Entdeckung und die verschiedenen anderen Versuche, die dann angestellt wurden, zur Bestätigung der Annahme, dass die Säure Oxalsäure sei.

Eine Elementaranalyse ergab übereinstimmende Resultate mit den berechneten Mengen an Prozenten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Zur Reinigung wurde die Dikarbonsäure, wie sie durch Zersetzen des Kalksalzes und Ausschütteln der Lösung erhalten worden war, zwischen Filterpapier gepresst. Das der Säure adhärierende ölige Produkt

wurde vom Filter aufgenommen. So lange diese ölige Bromvaleriansäure der Dikarbonsäure, wenn auch in geringen Mengen, anhaftet, krystallisiert letztere sehr schwer und ist sehr hygroskopisch.

Zur vollständigen Reinigung erwies sich die Krystallisation aus Wasser am günstigsten, da sie sich in Aether, Alkohol etc. zu leicht, in Benzin etc. dagegen zu schwer löst.

Die Isopropylmalonsäure, $C^6H^{10}O^4 = (CH^3)^2 . CH . CH(COOH)^2$.

Conrad und Bischoff [1]) bekamen dieselbe aus ihrem Diäthylester, welchen sie aus Natriummalonsäurediäthylester und Isopropyljodid erhielten. Die Beschreibung der Eigenschaften dieser Säure beschränkt sich aber auf Angabe des Schmelzpunktes zu 87^0 und Analyse des Silbersalzes. Ausserdem ist noch die Zersetzungstemperatur der Säure zu 150^0 angegeben.

Da somit diese Säure wenig karakterisiert erscheint, so habe ich es unternommen, durch Herstellung der Salze etc. die Kenntnis dieser Säure zu vervollständigen.

Ich erhielt die Isopropylmalonsäure, aus Wasser krystallisiert, in perlmutterglänzenden Prismen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser, doch scheinen sie etwas hygroskopisch zu sein. In Wasser, Alkohol, Aether ist diese Säure leicht löslich, weniger leicht löslich ist sie in Petroläther und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 87^0 C. Beim Erhitzen auf 150^0 zersetzt

1) Ann. Chem. 204. S. 144.

sie sich und spaltet wie alle Malonsäurederivate Kohlensäure ab. Das Reaktionsprodukt ist Isovaleriansäure

$$C^3H^7.CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = C^3H^7.CH^2.COOH + CO^2$$

Die Zersetzungstemperatur wurde in der Weise ermittelt, dass die Säure in dem an eine enge Glasröhre angeblasenen Kügelchen im Schwefelsäurebad erhitzt wurde. Die enge Röhre stand durch ein gebogenes Röhrchen mit einem mit Barytwasser gefüllten, weiteren Röhrchen in Verbindung. Sobald die Säure anfängt sich zu zersetzen, trübt die sich abspaltende Kohlensäure die Barytlösung. Die in dem Röhrchen zurückbleibende ölige Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert und das Silbersalz mit salpetersaurem Silber gefällt. Eine Metallbestimmung durch Verbrennen des Salzes ergab: 51,44 % Ag. Für $C^5H^9O^2Ag$ berechnet sich Ag = 51,57 %.

Diese Zersetzung in Kohlensäure und Valeriansäure liefert den Beweis, dass das Brom bei der Bromvaleriansäure in der α-Stellung eingetreten ist, welches Verhalten auch allen bis jetzt in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen entspricht.

Auch ist durch diese leichte Zersetzbarkeit der Isopropylmalonsäure besondere Vorsicht, sowohl bei Herstellung ihrer selbst, als auch bei der ihrer Salze geboten, um nicht durch Ueberhitzen beim Eindampfen und sonstigen Operationen grössere Quantitäten an Material zu verlieren.

Eine Elementaranalyse ergab für die Säure die der Formel $C^6H^{10}O^4$ entsprechende Zusammensetzung:

0,368 gr Substanz gaben beim Verbrennen mit

Kupferoxyd im Sauerstoffstrom: 0,663 gr Kohlensäure und 0.229 gr Wasser, oder in Prozenten:

	Berechnet:		Gefunden:
C^6	72 = 49,31 %		49,14 %
H^{10}	10 = 6,85 %		6,92 %
O^4	64 = 43,84 %		43,94 %
	146	100,00	100,00

Salze der Isopropylmalonsäure.

Von sämtlichen dargestellten Salzen wurden Löslichkeits- und Metallbestimmungen ausgeführt, ebenso wurden sie auf Krystallwassergehalt untersucht. Auch die Zersetzungstemperatur beim Ueberhitzen wurde bei einzelnen festgestellt. Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde in der Weise verfahren, dass eine genau bestimmte Menge (durch Wägen der Lösung in einem leichten Stöpselglas und Zurückwägen nach Ausgiessen der Lösung) einer gesättigten Lösung, deren Temperatur zuvor gemessen wurde, in einer tarierten Platinschale verdampft, und bei 120—130 ° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus den erhaltenen Zahlen konnte dann leicht die Löslichkeit des Salzes bei derselben Temperatur in 100 Teilen Wasser berechnet werden. Um die Löslichkeit bei 100 ° zu bestimmen, wurde das betreffende Salz längere Zeit mit Wasser gekocht und durch ein getrocknetes Filter rasch in ein Stöpselgläschen filtriert. Der weitere Gang dieser Bestimmung ist derselbe wie schon oben angegeben.

Die Zersetzungstemperatur wurde in gleicher Weise wie die der freien Säure ermittelt.

Folgende Salze wurden eingehender untersucht:

Kaliumsalz.

Man erhält dasselbe durch genaues Neutralisieren der in Wasser gelösten Säure mit Kaliumhydrat. Beim Eindampfen der Lösung resultiert eine syrupartige Masse, die erst nach längerer Zeit zu krystallisieren anfängt. Es müssten grössere Mengen zu Gebote stehen, um der Natur dieses Salzes näher treten zu können.

Ebenso verhält es sich mit dem **Natriumsalz.**

Bariumsalz.

Durch Neutralisation der in viel Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen der abfiltrierten Lösung wird das Bariumsalz als ein körnig-krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe ist in heissem Wasser etwas leichter löslich als in kaltem. Beim Trocknen bei 110° war kein Gewichtsverlust zu bemerken, es krystallisiert daher ohne Krystallwasser.

Löslichkeitsbestimmung bei 20° und 100° C.

9,1227 gr bei 20° C. gesättigter Lösung hinterliessen 0,9037 gr Rückstand, daher lösen:

100 Teile Wasser bei 20° C. = 10,837 Teile Bariumsalz.

3,9515 gr bei 100° C. gesättigter Lösung ergaben: 0,588 gr Rückstand; somit lösen: 3,3635 gr Wasser = 0,588 gr Bariumsalz und 100 Teile Wasser lösen bei 100° C. = 17,48 gr. Bariumsalz.

Analyse: Das bei 110° getrocknete Salz wurde mit Schwefelsäure digeriert und der Baryt als schwefelsaures Barium bestimmt.

0,651 gr Salz gaben 0,5382 gr $BaSO^4$,

hiemit:

Gefunden	Berechnet für $(C^6H^8O^4)Ba$
48,61 % Ba	48,75 %.

Strontiumsalz.

Die wässrige Lösung der Säure wird mit Ammoniak neutralisiert und das Strontiumsalz mit salpetersaurem Strontian gefällt. Dasselbe fällt als weisser krystallinisch körniger Niederschlag aus. Teilweise zeigten sich nadelförmige Krystalle. In heissem Wasser ist dieses Salz bedeutend schwerer löslich als in kaltem. Auch hier trat durch längeres Trocknen bei 110° kein Gewichtsverlust ein; das Strontiumsalz krystallisiert also ohne Krystallwasser.

Löslichkeitsbestimmung bei 19° und 100° C.

7,4548 Teile Wasser lösen bei 19° C. = 0,0493 Teile Strontiumsalz, daher 100 Teile Wasser bei 19° C. = 0,6613 Teile Strontiumsalz. Bei 100° lösen: 10,4934 Teile Wasser = 0,019 Teile Salz, daher lösen: 100 Teile Wasser bei 100° = 0,181 Teile Strontiumsalz.

Analyse: Das bei 110° getrocknete Salz wurde wie beim Bariumsalz mit Schwefelsäure digeriert und das Strontium als schwefelsaures Strontium bestimmt.

0,650 gr Salz gaben 0,514 gr $SrSO^4$; somit:

Gefunden	Berechnet für $Sr(C^6H^8O^4)$
37,66 % Sr	37,74 % Sr.

Calciumsalz.

Dieses Salz wird erhalten durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Isopropylmalonsäure mit Ammoniak und Fällen mit einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium. Schon in der Kälte fällt es teilweise aus, fast vollständig aber beim Erhitzen der Lösung. Es stellt wie das Barium- und Strontiumsalz ein

körnig krystallinisches Pulver dar, das, wie schon oben angeführt, in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Das isopropylmalonsaure Calcium krystallisiert ohne Krystallwasser.

Löslichkeitsbestimmung bei 17° und 100° C.

9,9898 Teil Wasser lösen bei 17° = 0,0082 Teile Kalksalz, somit: 100 Teile Wasser lösen bei 17° = 0,08208 Teile Salz.

9,8163 Teile Wasser lösen bei 100° = 0,0034 Teile, daher 100 Teile Wasser bei 100° = 0,03463 Teile Kalksalz.

Analyse: Das bei 110° getrocknete Calciumsalz wurde geglüht und als Calciumoxyd bestimmt.

0,0975 gr Substanz lieferten beim Verbrennen 0,0296 gr CaO, hieraus:

Gefunden	Berechnet für $Ca(C^6H^8O^5)$
21,68 % Ca	21,74 % Ca.

Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz erhält man durch Neutralisation der Isopropylmalonsäure mit Magnesiumkarbonat. Das überschüssige Magnesiumkarbonat wird abfiltriert und die Lösung ziemlich stark eingedampft und zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Nach vollständigem Entziehen des Wassers blieb eine zusammenhängende Masse krystallinischer Struktur zurück, die sich leicht pulvern lässt. Es ist sehr unbeständig, denn schon bei 115—120° gibt es Kohlensäure ab; doch liegt die Zersetzungstemperatur der Hauptmasse über 170°. In Wasser ist es leicht löslich.

Krystallwasser:

0,3945 gr Substanz verlor beim Trocknen bei 110° (nachdem es längere Zeit über Schwefelsäure gestan-

den hatte) 0,055 gr an Gewicht, entsprechend 1½ Molekeln Krystallwasser, denn:

Gefunden	Berechnet für $C^6H^8O^4Mg\,1\frac{1}{2}H^2O$
13,99 % H^2O	13,85 %.

Löslichkeitsbestimmung bei 20° C.

4,9733 gr bei 20° gesättigter Lösung hinterliessen: 0,3208 gr Rückstand; daher lösen:

4,6525 Teile Wasser = 0,3208 Teile Salz, und

100 Teile Wasser bei 20° C. = 6,895 Teile Magnesiumsalz.

Analyse: Das bei 110° getrocknete Salz wurde geglüht und das Magnesium als Oxyd bestimmt.

0,340 gr Substanz gaben: 0,080 gr MgO, hieraus:

Gefunden	Berechnet für $C^6H^8O^4Mg$
14,12 % Mg	14,29 % Mg.

Silbersalz.

Das isopropylmalonsaure Silber wurde durch Neutralisation einer Lösung der Säure mit Ammoniak und Fällen in der Wärme mit Silbernitrat erhalten. Dieses Salz fällt bei dieser Darstellungsweise als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist ziemlich lichtbeständig und ist in kochendem Wasser leichter löslich als in kaltem. Längeres Trocknen bei 100° gab keine Gewichtsdifferenz, es krystallisiert daher ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt es sich, welcher Prozess schon bei ca. 110° eintritt.

Löslichkeitsbestimmung bei 20° C.

8,5780 gr bei 20° C. gesättigter Lösung hinterliessen beim Eindampfen 0,0105 gr Rückstand, somit lösen:

100 Teile Wasser bei 20 ° C. = 0,1225 Teile Silbersalz.

Analyse: Das bei 100 ° getrocknete Silbersalz wurde verbrannt und das zurückbleibende metallische Silber gewogen.

0,234 gr Silbersalz gaben 0,1402 gr Ag, oder in Prozenten:

Gefunden	Berechnet für $Ag^2C^6H^8O^4$
59,93 % Ag	59,99 % Ag.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz fällt als ein schön hellblauer Niederschlag aus, wenn man die Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisiert und dann Kupfersulfat zusetzt. Es krystallisiert in kleinen Blättchen und zwar ohne Krystallwasser. In kaltem Wasser ist dieses Salz ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Wasser. Es ist sehr beständig und zersetzt sich erst bei einer Temperatur von etwa 200 °.

Löslichkeitsbestimmung bei 22 ° C. und 100 °.

10,9890 gr Lösung, bei 22 ° gesättigt, enthielten 0,0160 gr Salz, daher lösen: 10,973 Teile Wasser = 0,0160 gr, und 100 Teile Wasser bei 22 ° C. = 0,146 gr Kupfersalz.

Ebenso: 7,672 gr Lösung, bei 100 ° gesättigt, hinterliessen 0,0242 gr Rückstand, daher lösen:

7,6478 Teile Wasser bei 100° C. = 0,0242 gr und 100 Teile Wasser bei 100 ° C. = 0,316 gr Kupfersalz.

Analyse: Das Kupfersalz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefüllt. Nach dem Trocknen des Niederschlags wurde derselbe mit Schwefelpulver gemengt

und in Wasserstoffstrom durch mässiges Glühen zu Kupfersulfür reduziert.

0,640 gr Substanz gaben: 0,242 gr Cu^2S, hieraus:

Gefunden	Berechnet für $C^6H^8O^4Cu$
30,2 % Cu	30,50 % Cu.

Oxydation der Isopropylmalonsäure.

Zur Oxydation wurden ca. 4 gr Isopropylmalonsäure in Wasser gelöst und nach und nach unter Erhitzen je Portionen von 58 cc einer 5%igen Chamäleonlösung zugegeben, bis keine Entfärbung der Lösung mehr eintritt.

Es berechnet sich: $K^2Mn^2O^8 = K^2O + 3O + Mn^2O^4$

Daher entsprechen 316 gr $KMnO^4 = 48$ gr O

somit 105 gr $KMnO^4 = 16$ gr O

und 146 gr Säure $= 105$ gr $KMnO^4$.

Für 10 bei 4 gr berechnen sich $= 57{,}5$cc, 5%iger Chamäleonlösung.

Schon in der Kälte trat bei Zusatz der ersten 58 cc energische Reaktion ein. Es zeigte sich dabei ein ätherischer Geruch, wahrscheinlich nach Aldehyd. Nachdem viermal 58 cc Chamäleonlösung eingetragen und dadurch 40 in die Säure eingeführt worden waren, wurde der Prozess unterbrochen. Die Entfärbung der letzten 58 cc hatte ca. 1 Stunde gedauert, die ganze Operation ca. 2 Stunden. Das sich ausscheidende Mangandioxyd wurde abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser etwas verdünnt und nun zur Hälfte etwa abdestilliert. Fettsäuren, die sich gebildet hätten, würden mit dem Wasserdampf überdestilliert werden,

Der Rückstand, d. h. der im Destillationskolben zurückbleibende Teil der Lösung, wird mit Aether ausgeschüttelt. Dabei erhält man einen Teil der Säure, ca. 1 gr, unverändert zurück. Das Destillat wird mit kohlensaurem Silber digeriert, das überschüssige Silberkarbonat abfiltriert, die Lösung schwach eingedampft uud zur Krystallisation gebracht. Es scheiden sich schöne perlmutterglänzende Blätterkrystalle ab. Dieselben werden abgesaugt und analysiert als 1. Fraktion.

I. Fraktion:

0.3253 gr Silbersalz lieferten beim Verbrennen:

0.1669 gr Ag;

mithin: Gefunden: 51,31 % Ag — Berechnet für $C^5H^9O^2Ag$ 51,57 % Ag.

Bei intensiverem Eindampfen der Lösung und noch mehr beim Erkalten derselben, scheiden sich wieder blätterförmige Krystalle ab, die den obigen vollkommen ähnlich sind. Eine Analyse davon ergab:

II. Fraktion:

0,2169 gr Silbersalz ergaben beim Verbrennen:

0.1112 gr Ag.

somit: Gefunden: 51,26 % Ag — Berechnet für $C^5H^9O^2Ag$: 51,57 % Ag.

Diese Daten weisen darauf hin, dass das Oxydationsprodukt Valeriansäure ist. Eine weitergehende Einwirkung des Kaliumpermanganats war rechtzeitig verhindert worden, Oxyvaleriansäure war nicht entstanden.

Es scheint demnach, dass durch die Chamäleonlösung eine vollständige Zersetzung in Kohlensäure und Valeriansäure erfolgt war. Essigsäure und andere Oxy-

dationsprodukte waren fast gar nicht oder nur in geringen Mengen gebildet worden.

Untersuchung der Huminsubstanzen.

Bei den Cyanierungsversuchen war, wie mehrfach erwähnt, eine verhältnismässig grosse Menge schwarzer, humusartiger Körper aufgetreten und zwar zeigte es sich bei diesen Versuchen, dass diese Huminsubstanzen sich überall in gleich reichlicher Quantität bildeten.

Besonders instruktiv ist in dieser Beziehung der Cyanierungsversuch VI, wo nur absolut reiner Monobromvaleriansäureäthylester in Anwendung kam und doch auch dieselbe Menge dieser Körper auftrat.

Ueber die Natur dieser Produkte ist zu sagen, dass sie, wie verschiedene Untersuchungen zeigten, reich an Stickstoff sind, und sich leicht in Natronlauge lösen, aus welcher sie wieder durch Ueberschuss an Säure gefällt werden können.

Dass die Valeriansäure eine gewisse Rolle bei diesem Prozess spielen muss, wurde schon bei den Cyanierungsversuchen eingehend beleuchtet. Um Näheres über diese Huminsubstanzen zu erfahren, wurden sie, nachdem man sie durch Waschen etc. gereinigt hatte, oxydiert und zwar wendete man hiebei folgende Mischung an:

100 gr Wasser
7,5 gr $K^2Cr^2O^7$
10,5 gr konzentr. H^2SO^4.

Die Einwirkung auf die in Wasser suspendierten Humuskörper erfolgte momentan. In reichlicher Menge trat dabei die Entwicklung von Cyanwasserstoffgas auf.

Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die Lösung mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat konnte wiederum Cyanwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Die im Destillationskolben zurückgebliebene Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers verblieb eine leicht krystallisierende Verbindung, die sich aber an der Luft zersetzte. Doch steht die erhaltene Menge dieses Körpers in gar keinem Verhältniss zur angewandten Quantität an Humuskörper. Diese geringe Ausbeute machte eine weitere Untersuchung unmöglich.

Schluss.

Die sich aus vorliegender Arbeit ergebenden Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1) Die Einwirkung des Cyankaliums auf den Ester der Bromisononylsäure und ebenso auf denjenigen der Bromisovaleriansäure ist eine sehr unvollständige. Statt der erwarteten Nitrilsäure erhält man neben unangegriffen gebliebener Bromfettsäure grosse Mengen von huminartigen Substanzen, deren Bildung nicht allein durch das vorhandene Cyankalium, sondern wesentlich durch die eigentümliche Konstitution der gebromten Säuren bedingt zu sein scheint.

2) Die Dauer der Einwirkung des Cyankaliums ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Bildung der Nitrilsäure.

3) Besser als auf die Ester der genannten Säuren scheint die Einwirkung auf die Alkalisalze der Bromvaleriansäure zu verlaufen, doch steht auch hier das

entstandene Nitril in keinem Verhältnis zu der angewandten Bromvaleriansäure.

4) Die durch Verseifung daraus entstandene Dicarbonsäure, die Hexylmethylmalonsäure und die Isopropylmalonsäure sind sehr zersetzlich und gehen unter Kohlensäureabspaltung leicht in Homologe der Essigsäure über. Diese Zersetzung tritt bei der ersteren Säure noch leichter ein, als bei der letzteren, und es ist dies ein Grund, welcher die Wiederabscheidung aus den Salzen bedeutend erschwert.

5) Für die Hexylmethylmalonsäure reichte das Material nicht aus, um dieselbe bestimmter zu charakterisieren, dagegen gelang es mir, die Isopropylmalonsäure in hinreichender Menge ganz rein zu erhalten, um nicht blos für die Säure selbst, sondern auch für ihre wichtigsten Salze bestimmtere Angaben in bezug auf ihr Verhalten machen zu können, und damit eine, von dem ersten Darsteller dieser Säure offen gelassene Lücke auszufüllen.

6) Möge hier nicht unerwähnt bleiben, dass es mir auch gelang, eine von Kullhem über das Isononylamid gemachte unrichtige Angabe zu rektifizieren.